

**Влияние изовалентного замещения катионов на термические, калорические и
магнетокалорические свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$**

А.В. Карташев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,3}, М. В. Горев^{1,3}, Н. В. Михашенок¹

¹*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
660036, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Красноярский государственный педагогический университет
им. В.П. Астафьева» Красноярск, 660049, Россия*

³*Институт Инженерной Физики и Радиоэлектроники, Сибирский федеральный
Университет, Красноярск, 660074, Россия*

E-mail: akartashev@yandex.ru

Аннотация

Выращены кристаллические образцы твердых растворов манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8). Исследованы температурные зависимости теплоемкости, теплового расширения и

интенсивного магнетокалорического эффекта. Выполнен сравнительный анализ влияния изовалентного катионного замещения на термические и калорические параметры ферромагнитного фазового перехода. Увеличение концентрации атомов Eu приводит к уменьшению энтропии фазового перехода и росту барического коэффициента dT/dp . Определены полевые и температурные зависимости магнетокалорического эффекта (МСЕ). Показано, что варьирование соотношения катионов позволяет получить твердые растворы с максимальной величиной МСЕ в полях до 6 кОе в широкой области температур (90 – 340) К. В соответствии с близкими значениями приведенной относительной мощности охлаждения, исследованные твердые растворы могут служить в качестве модельных твердотельных хладагентов при проектировании каскадного охлаждения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 17-42-240076 «Комплексный подход к поиску и разработке перспективных ферроидных твердотельных хладагентов на основе моно- и мульти-калорических эффектов»

Авторы признательны М.С. Молокееву за структурную характеристику образцов.

PACS: 75.40.Cx, 65.40.De, 75.30.Sg

1. Введение

В последнее время нарастает потребность в новых эффективных охлаждающих устройствах, конкурентоспособных по отношению к давно и широко используемым газокompрессорным холодильным установкам. Среди прочих причин, объясняющих этот интерес, можно назвать экологические проблемы, связанные с использованием фреонов, потребность в миниатюризации рефрижераторов, необходимость увеличения удельной энергетической экономичности и холодопроизводительности и пр. Одним из наиболее перспективных и многообещающих является направление, связанное с разработкой рефрижераторов, в основе которых лежит использование калорических эффектов (электро-, баро- и магнето- калорического) в твердых телах, выражающихся в изменении температуры или энтропии материала при наложении/снятии внешнего поля – электрического, механических напряжений, магнитного [1-8]. Величины экстенсивного ΔS_{CE} и интенсивного ΔT_{AD} калорических эффектов пропорциональны температурным производным параметра порядка (поляризации, деформации, намагниченности) [1] и в связи с этим достигают максимальных величин в области фазовых переходов, имеющих место в ферроидных и мультиферроидных материалах. Твердотельные хладагенты по сравнению с газовыми обладают рядом важных преимуществ: малым удельным объемом, более высокой экологической толерантностью и значительной энергетической эффективностью [1, 9].

При исследовании калорических эффектов разной физической природы в твердых телах наибольшее внимание уделяется магнетокалорическому эффекту (MCE), что, скорее всего, обусловлено богатым разнообразием материалов магнитной природы и сравнительно легким их дизайном [10]. Наряду с созданием новых эффективных твердотельных хладагентов на основе MCE, до сих пор не

снижается интерес к исследованию семейства манганитов на основе LaMnO_3 , имеющего перовскитоподобную структуру. Обычно твердые растворы манганитов со смешанной валентностью катионов синтезируются путем гетеровалентного замещения катиона La^{3+} на Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} [11-15] и Na^+ , Ag^+ , K^+ [16-18]. Вследствие наличия в структуре двухвалентного/одновалентного катиона трехвалентное состояние части ионов Mn^{3+} изменяется на четырех/пятивалентное, что, согласно последним модельным представлениям [19] приводит, в свою очередь, к появлению ферромагнитного состояния. Известные к настоящему времени манганиты уступают соединениям на основе Gd и сплавам типа $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ и $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})$ [20] в плане максимальных величин калорических эффектов ΔS_{MCE} и ΔT_{AD} . Но, во-первых, они характеризуются сравнимой относительной мощностью охлаждения (RCP) за счет широкого интервала температур, в котором наблюдается значительный MCE и, во-вторых, являются более дешевыми.

Увеличение концентрации замещающего катиона приводит к повышению устойчивости ферромагнитной фазы, в частности, это ярко проявляется в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($T_C \approx 170$ К и 350 К соответственно при $y = 0.1$ и 0.3) [21]. Исследования влияния изовалентного замещения La^{3+} редкоземельными катионами на свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Me}^{3+}_y)_{0.7}\text{Me}^{2+}_{0.3}\text{MnO}_3$, выполненные в ряде работ [22-24], показали, что при этом происходит сильная дестабилизация ферромагнитной фазы, а степень понижения температуры перехода T_C зависит от размера катиона-заместителя. Например, в соединениях $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LEPM) T_C понижается от 340 К до 120 К при изменении концентрации катиона Eu^{3+} от 0 до 60% [22]. Столь широкий интервал температур, в котором происходят фазовые переходы в твердых растворах LEPM, позволяет рассматривать их в качестве модельных твердотельных хладагентов, перспективных для использования в циклах каскадного охлаждения.

Необходимо отметить, что соединения LEPМ испытывают фазовые переходы второго рода в отличие от родственных манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Me}^{3+})_{0.7}\text{Me}^{2+}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Me^{3+} : Pr, Nd, Gd, Dy, Tb Me^{2+} : Ca^{2+} , Ba^{2+}) [15, 24] и многих другого сорта магнитных материалов [20] и, таким образом, удовлетворяют одному из базовых требований, предъявляемых к твердотельным хладагентам, связанным с отсутствием гистерезиса температуры перехода [25].

В настоящей работе исследован характер влияния соотношения концентраций катионов Eu^{3+} и La^{3+} на магнитно-тепловые свойства системы твердых растворов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8) путем прямых измерений теплоемкости, теплового расширения и магнетокалорического эффекта.

2. Образцы и методы исследований

Кристаллические образцы $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ выращивались методом спонтанной кристаллизации [19]. Смесь соединений PbO и PbF_2 использовалась как растворитель и одновременно обеспечивала требуемое количество атомов Pb в кристаллах. Для получения поликристаллических образцов исходные монокристаллы размалывались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток, которые подвергались обжигу при температуре 600 °С в течение 3 часов. Средний размер кристаллитов составлял около 1-2 μm согласно данным сканирующей электронной микроскопии. Состав полученных кристаллов был подтвержден рентгенофлуоресцентным анализом. Идентификация фаз и определение параметров решетки проведены с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра D8 ADVANCE «Brucker». Из анализа рентгенограмм следует, что кристаллы являются однофазными. Все дифрактограммы твердых растворов с Eu^{3+} соответствуют искаженной структуре типа перовскита с пространственной группой $P4/m$, тогда как исходное соединение $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R3c$).

Наиболее удобным инструментом для исследования теплоемкости и магнетокалорического эффекта является адиабатический калориметр, позволяющий получать информацию об этих свойствах в параллельных экспериментах на одном образце. В настоящей работе использован автоматизированный калориметр, конструкция которого подробно описана в [26].

Исследования теплоемкости $C_p(T)$ выполнены методами дискретных (с шагом 1 – 3 К) и непрерывных ($dT/dt \approx 0.01 - 2.0$ К/мин) нагревов в температурном диапазоне (90-370) К. Погрешность определения теплоемкости не превышала $0.5 \div 1.0$ %. Образцы помещались в измерительную ячейку, и фиксировались с помощью смазок AriezonN и AriezonH, обеспечивающих надежный тепловой контакт. В области температур ниже 90 К измерения теплоемкости ряда образцов проведены на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS (Quantum design).

Исследования магнетокалорического эффекта выполнялись по ранее разработанной методике в режимах наложения и снятия магнитного поля в области температур выше и ниже температуры фазового перехода [26]. При определенной температуре адиабатический калориметр настраивался так, чтобы дрейф температуры образца был в пределах $dT/dt \leq |10^{-3}|$ К/мин, как минимум, в течение часа и близким к линейному. Такое поведение температуры означало, что в криостате реализованы условия, максимально близкие к адиабатным: система стабилизирована и находится в устойчивом динамическом равновесии. В этом случае максимальная чувствительность к изменению температуры образца составляла не хуже 10^{-4} К, в то время как абсолютная погрешность измерения температуры $\pm 10^{-2}$ К была ограничена параметрами использованных в криостате платиновых термометров.

При наложении (снятии) магнитного поля в магнитном материале выделяется (поглощается) теплота, которая расходуется на изменение температуры всей системы (образец + ячейки + смазка), на которой проводятся измерения. Таким образом, в экспериментах с варьированием магнитного поля измеряется величина ΔT_{exp} , которая меньше действительной величины ΔT_{AD} , соответствующей интенсивному МСЕ в образце LEPM. Соотношение между этими температурными эффектами описывается следующим уравнением:

$$\Delta T_{\text{AD}} = \Delta T_{\text{exp}} \left(1 + \frac{C_{\text{cell}} + C_{\text{Ap}}}{C_{\text{sample}}} \right) \quad (1),$$

где C_{cell} , C_{Ap} и C_{sample} соответственно теплоемкости ячейки, смазки и образца.

Дилатометрические исследования проводились на поликристаллических образцах с размерами $L = 1.5\text{--}3.0$ mm на индукционном дилатометре DIL-402C фирмы NETZSCH в потоке сухого газообразного гелия. Скорости нагрева образца в интервале температур 100–500 К варьировались от 2 до 4 K/min. Эталон из плавленого кварца был использован для калибровки и учета расширения измерительной системы. Данные, полученные в нескольких сериях измерений, согласовывались между собой в пределах 2–5%.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты калориметрических исследований в широком интервале температур представлены в виде удельных теплоемкостей твердых растворов LEPM на рис. 1а, которые вне аномальных температурных областей практически совпадают.

Вследствие небольшого различия атомных масс лантана и европия отличие молярных масс твердых растворов, при варьировании y от 0 до 0.8, и соответственно молярных теплоемкостей оказывается очень небольшим $\sim 3\%$. В выбранном на рис. 1а масштабе наиболее наглядно выглядят аномалии $C_p(T)$, связанные с переходом между парамагнитной и ферромагнитной фазами в соединениях $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ с $y = 0, 0.2, 0.5$. В такой ситуации наиболее информативными являются аномальные вклады $\Delta C_p(T)$ в теплоемкость, для выделения которых теплоемкость твердых растворов вдали от T_C рассматривается как регулярный/решеточный вклад C_{LAT} в суммарную теплоемкость $C_p(T)$. Решеточная составляющая для каждого твердого раствора была определена путем интерполяции данных в индивидуальных интервалах температур комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Для всех составов зависимость $C_{LAT}(T)$ была идентичной с близкими значениями температур Дебая и Эйнштейна: $\Theta_D \approx 213$ К и $\Theta_E \approx 525$ К. Выделение аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_{LAT}(T)$ (рис.1b), позволило определить для каждого из составов LEPМ температуры максимумов ΔC_p , принимаемые за температуры фазовых переходов (Таблица 1).

Из рис. 1b видно, что рост концентрации Eu^{3+} приводит к размытию пика теплоемкости и значительному уменьшению его максимальной величины: ΔC_p от 90 мДж/г·К при $y = 0$ до 7 мДж/г·К - $y = 0.8$. В соответствии с этим энтальпии фазовых переходов ΔH , определенные путем интегрирования площади под пиком $\Delta C_p(T)$, также подвержены существенному уменьшению (Таблица 1). Однако аномальные энтропии, связанные с фазовым переходом и определяемые комбинацией соотношений между теплоемкостью, энтальпией и температурой перехода $\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT \approx \Delta H/T_C$, оказались менее чувствительными к изовалентному катионному замещению. Более того, величина ΔS уменьшается в ~ 3.5 раза лишь при росте y от 0 до 0.5, а при дальнейшем увеличении концентрации Eu^{3+} остается практически

постоянной в пределах погрешности ее определения. Это обстоятельство связано с резким уменьшением температуры перехода (рис.. 2а).

Уменьшение энтропии фазового перехода можно объяснить в приближении термодинамической теории [27], в соответствии с которой эта величина пропорциональна квадрату параметра порядка (намагниченности в случае LEPМ) $\Delta S(T) = A_T M^2(T)$. Здесь A_T - один из коэффициентов термодинамического потенциала $\Delta \Phi = A_T M^2 + B M^4 + C M^6 + \dots + NM$, определяемый производной от обратной магнитной восприимчивости $d\chi^{-1}/dT$. Согласно [19] для твердого раствора с $y = 0.6$ величина M примерно в два раза меньше по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, что должно привести к уменьшению энтропии в четыре раза, которое близко к наблюдавшемуся нами изменению ΔS (Рис. 2b).

Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения твердых растворов $\alpha(T)$ представлены на рис. 1с. Из-за малых линейных размеров образцов ошибка измерений оказалась довольно большой 5–10%. Для каждого из составов LEPМ обнаружена одна небольшая аномалия $\alpha(T)$, температура максимума которой, принимаемая за температуру фазового перехода, уменьшается при увеличении y . В соответствии с концентрационной фазовой диаграммой характер зависимостей $T_C(y)$, определенных в калориметрических и дилатометрических экспериментах, полностью идентичен (рис. 1с), что свидетельствует о высокой надежности данных, полученных разными методами.

Из зависимостей $\alpha(T)$ (рис. 1с) следует, что в отличие от теплоемкости ΔC_p , величины аномалий коэффициента теплового расширения весьма мало меняются с изменением соотношения между концентрациями лантана и европия. Положительный знак аномалий α свидетельствует о том, что при переходе в парамагнитную фазу объем увеличивается.

Фазовый переход в твердых растворах ЛЕРМ является типичным превращением второго рода. В связи с этим, используя уравнение Эренфеста $dT_C/dp = T_C(\Delta\beta/\Delta C_p)$, подробные калориметрические и дилатометрические данные, а также принимая, что $\Delta\beta = 3\Delta\alpha$, можно получить информацию о восприимчивости соединений к внешнему гидростатическому давлению. Рассчитанные величины начального сдвига температуры фазового перехода под гидростатическим давлением, представленные в Таблице 1, свидетельствуют об увеличении барического коэффициента с ростом концентрации Eu^{3+} .

Результаты одной из серий измерений интенсивного МСЕ, выполненных в парамагнитной фазе в окрестности 290 К на образце с $y = 0.2$ в магнитных полях от 1 до 6 кОе, показаны на рис. 3а. Средняя скорость изменения температуры, связанного с собственным температурным ходом калориметра, за время эксперимента (120 min), составляла $dT/dt \approx 7 \cdot 10^{-4}$ К/min.

Очевидно, что исследуемому твердому раствору свойственен заметный интенсивный магнетокалорический эффект – включение (выключение) магнитного поля сопровождается надежно регистрируемым увеличением (уменьшением) температуры системы образец + ячейка + смазка. Степень обратимости МСЕ оказалась весьма высокой – после выключения магнитного поля температура системы возвращается на ожидаемый уровень, получаемый экстраполяцией температурного хода dT/dt из области температур, предшествующей включению поля.

В момент включения и выключения магнитного поля наблюдаются резкие скачкообразные изменения («всплески») температуры, имеющие обратный знак по отношению к знаку МСЕ и связанные с наводками ЭДС–индукции на высокочувствительный усилитель сигнала термопары в цепи терморегулирования. Постоянство величины температурного хода dT/dt в условиях $H = 0$ и $H \neq 0$

свидетельствует о том, что этот эффект ни в коей мере не оказывает влияния на надежность регулирования адиабатических условий. Эксперименты, выполненные при этих же температурах в магнитных полях противоположного направления, показали неизменность знака и величины как интенсивного МСЕ, так и температурных «всплесков», что подтверждает их нефизическую природу.

Рисунок 3b демонстрирует соотношение между экспериментально зафиксированными изменениями температуры (ΔT_{exp}) и скорректированными с учетом соотношения (1) величинами МСЕ (ΔT_{AD}).

Аналогичным образом были выполнены измерения интенсивного МСЕ для других составов LEPМ в окрестностях индивидуальных фазовых переходов. Температурные зависимости ΔT_{AD} в магнитных полях 3.2 kOe, 4.1 kOe и 4.8 kOe для исследованных твердых растворов показаны на рис. 4.

Следует отметить своеобразный характер изменения ΔT_{AD} при увеличении концентрации Eu^{3+} . За резким уменьшением максимального интенсивного МСЕ в соединении с $y = 0.2$ по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ следует незначительное изменение его величины в других твердых растворах. Однако для твердого раствора с $y = 0.8$ величина $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{MAX}}$ оказалась на $\sim 20\%$ больше, чем для состава с $y = 0.6$, и наблюдалась в более узком интервале температур (рис.4). Причина наблюдаемых особенностей может быть связана с тем, что интенсивный МСЕ определяется соотношением между температурой, теплоемкостью и температурной производной намагниченности [1]

$$\Delta T_{\text{AD}} = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2),$$

Очевидно, что на комбинацию этих величин может оказывать существенное влияние качество образцов, которое в случае твердых растворов в значительной мере

определяется однородностью упорядочения замещающего катиона Eu^{3+} в кристаллической решетке манганита. Из уравнения (2) также следует, что при определенных условиях зависимость $\Delta T_{\text{AD}}(H)$ может быть близка к линейной, что видно на рис. 5а.

Однако более информативной является полевая зависимость приведенной величины $(\Delta T_{\text{AD}}/H)(H)$ (рис. 5b). Видно, что влияние коэрцитивного поля значительно уменьшается в твердых растворах (~ 1 kOe) по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (3 kOe).

Эффективность магнитного хладагента определяется не только величиной абсолютного МСЕ, но и температурными интервалами, в которых присутствуют сравнительно большие величины ΔT_{AD} и ΔS_{MCE} . В связи с этим наиболее объективными параметрами для сравнения эффективности различных магнетокалорических материалов являются интегральные характеристики - относительные мощности охлаждения (RCP) [1]

$$\text{RCP}(T) = \Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}} \quad (3)$$

$$\text{RCP}(S) = \Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}} \quad (4)$$

где $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$, $\Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}}$ максимальные величины интенсивного и экстенсивного МСЕ, а δT_{FWHM} - полная ширина на половине высоты $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}(T)$ и $\Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}}(T)$.

Полевые зависимости относительных мощностей охлаждения, отнесенных к величине поля $\text{RCP}(T)/H$ и $\text{RCP}(S)/H$, приведены на рис. 5с и 5d. Наиболее эффективным хладагентом оказался твердый раствор с $y = 0.5$, для которого параметры RCP/H на 30% выше по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ и твердыми растворами с $y = 0.2$ и 0.6 . Благодаря широкому интервалу температур, в котором

существуют близкие по значениям величины ΔT_{AD}^{\max} , и небольшим напряженностям магнитного поля, приводящим к практически постоянным значениям $RCP(T)/H$ и $RCP(S)/H$, система твердых растворов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ может рассматриваться в качестве модельной при проектировании циклов каскадного охлаждения на основе твердотельных хладагентов.

4. Заключение

Выполнены исследования влияния изовалентного катионного замещения на теплоемкость, тепловое расширение, MCE и RCP твердых растворов манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8).

Обнаружено значительное снижение температуры ферромагнитного фазового перехода и существенное уменьшение максимумов аномалий теплоемкости при увеличении концентрации катиона Eu^{3+} . Аномалии коэффициента теплового расширения меняются в значительно меньшей степени, что в соответствии с уравнением Эренфеста приводит к росту восприимчивости твердых растворов к гидростатическому давлению.

Несмотря на значительное уменьшение энтальпии фазового перехода при изменении y от 0 до 0.8, энтропия твердых растворов оказалась менее чувствительной к катионному замещению и при $y \geq 0.5$ остается практически неизменной, что обусловлено резким уменьшением температуры перехода.

Варьирование соотношения катионов Eu^{3+}/La^{3+} от 0 до 0.8 позволяет получить твердые растворы с максимальной величиной MCE в очень широкой области температур - от 340K до 90K.

В соответствии с близкими значениями абсолютных величин ΔT_{AD}^{\max} при одном и том же поле для твердых растворов с $y = 0.2 - 0.8$ и постоянными значениями $RCP(T)/H$ и $RCP(S)/H$, реализуемыми при невысоких полях, система

твердотельных хладагентов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ может быть рекомендована в качестве исходной для моделирования циклов каскадного охлаждения.

Карташев Андрей Васильвич

660049, Красноярск, ул. Дубровинского, д. 104, кв. 42

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Тел.: (391) 249-45-07 – рабочий

+7 923 272 25 07 – домашний

E-mail: akartashev@iph.krasn.ru

Флёров Игорь Николаевич

660036, Красноярск, Академгородок, д. 5, кв. 80

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Тел.: (391) 249-45-07 – рабочий

(391) 249-41-35 – домашний

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

Горев Михаил Васильевич

660036, Красноярск, Академгородок, д. 7, кв. 9

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Тел.: (391) 249-45-07 – рабочий

(391) 249-86-93 – домашний

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

Михашенок Наталья Владимировна

660123, Красноярск, Инструментальная, д. 7, кв. 54

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Тел.: (391) 290-75-25 – рабочий

+7 923 282 15 08 – домашний

E-mail: natali_sapronova@mail.ru

Литература

к статье А.В. Карташева и др. **“Влияние изовалентного замещения катионов на термические, калорические и магнетокалорические свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”**

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (2003). 475 p.
- [2] L. Mañosa, A. Planes, M. Acet. J. Mater. Chem. A **1**, 4925 (2013).
- [3] P. Blumenthal, C. Molin, S. Gebhardt, A. Raatz. Ferroelectrics **497**, 1 (2016).
- [4] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, A. Poredoš. Int. J. Refrigeration **37**, 16 (2014).
- [5] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, A. Poredoš. Int. J. Refrigeration **40**, 174 (2014).
- [6] G. Suchanec, G. Gerlach. Phase Transitions **88**, 333 (2015).
- [7] S. Qian, Y. Geng, Y. Wang, J. Ling, Y. Hwang, R. Radermacher, I. Takeuchi, J. Cui. Int. J. Refrigeration. **64**, 1 (2016).
- [8] L. Mañosa, A. Planes. Adv. Mater. **29**, 1603607 (2017).
- [9] K.A. Gschneider, V.K. Pecharsky. Ann. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [10] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky. J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 024002 (2018).
- [11] J. Gutiérrez, J.R. Fernández, J.M. Barandiarán, I. Orúe, L. Righi. Sensors and Actuators A **142**, 549 (2007).
- [12] M.A. Hamad. J Therm Anal Calorim. **111**:1251 (2013).
- [13] M.H. Phan, S.C. Yu. J. Magn. Magn. Mater. **308**, 325 (2007).
- [14] X. Moya, L.E. Hoes, F. Maccherozzi, A.I. Tovstolytkin, D.I. Podyalovskii, C. Ducati, L.C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M.E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi, N.D. Mathur. Nature Materials **12**, 52 (2013).

- [15] R. Cherif, E.K. Hlil, M. Ellouze, F. Elhalouani, S. Obbade. J. Mater. Sci. **49**, 8244 (2014).
- [16] W. Chen, W. Zhong, D.L. Hou, R.W. Gao, W.C. Feng, M.G.. Zhu, Y.W. Du. J. Phys.: Condens. Matter **14** 11889 (2002).
- [17] Z.M. Wang, T. Tang, Y.P. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du. J. Magn. Magn. Mater. **246**, 254 (2002).
- [18] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, И.К. Камилов, А.Р. Кауль. ФТТ **58**, 1303 (2016)].
- [19] N. Volkov, G. Petrakovskii, P. Böni, E. Clementyev K. Patrin, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vasiliev. J. Magn. Magn. Mater. **309**, 1 (2007).
- [20] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. 68, 1479 (2005).
- [21] S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, H.S. Suh, S.W. Lee. IEEE Transections on Magnetics **40**, 2760 (2005).
- [22} N. Volkov, G. Petrakovskii, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev, A. Vasiliev, M. Molokeev, P. Böni, and E. Clementyev. Phys. Rev. B: Condens. Matter **73**, 104401 (2006)
- [23] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du. J. Appl. Phys. **90**, 5689-5691 (2003).
- [24] H. Chen, Ch. Lin, D. Dai. J. Magn. Magn. Mater. **257**, 254 (2003)/
- [25] G.L. Liu, D.A. Zhao, H.Y. Bai, W.H. Wang, M.X. Pan. J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 055004 (2016).
- [26] А.В. Карташев, И.Н. Флёров, Н.В. Волков, К.А. Саблина. ФТТ **50**, 2027 (2008)
- [27] Л.Д. Ланлдау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964) 567 с.

Таблица 1. Некоторые термодинамические параметры фазового перехода в твердых растворах $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$

y	T_C , K	ΔH , J/g	dT/dp , K/kbar
0	339	4.70	0.8
0.2	287	2.60	1.0
0.5	172	0.70	1.6
0.6	120	0.63	2.3
0.8	90	0.44	

Подписи к рисункам к статье А.В. Карташева и др.

“Влияние изовалентного замещения катионов на термические, calorические и магнетокалорические свойства манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ ”

Рис. 1. Температурные зависимости удельной (а), аномальной(б) теплоемкости и коэффициента линейного теплового расширения (с) твердых растворов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$: $y=0.0$ (1); 0.2 (2); 0.4 (3); 0.5 (4); 0.6 (5) и 0.8 (6).

Рис.2. Зависимости температуры (а) и энтропии (б) фазового перехода от концентрации катиона Eu^{3+} .

Рис. 3. Зависимость температуры образца $(La_{0.8}Eu_{0.2})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (а) и интенсивного магнетокалорического эффекта ΔT_{AD} (б) от времени при включении и выключении магнитного поля: $H_1=1.2$ kOe, $H_2=2.2$ kOe, $H_3=3.3$ kOe, $H_4=4.1$ kOe, $H_5=5.4$ kOe, $H_6=6.0$ kOe.

Рис. 4. Температурные зависимости интенсивного магнетокалорического эффекта ΔT_{AD} в манганитах $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ при различных напряженностях магнитного поля.

Рис. 5. Зависимости от магнитного поля абсолютных и приведенных величин: интенсивного ΔT_{AD} (а) и $\Delta T_{AD}/H$ (б) магнетокалорического эффекта и приведенной относительной мощности охлаждения $RCP(T)/H$ (с) и $RCP(S)/H$ (d).

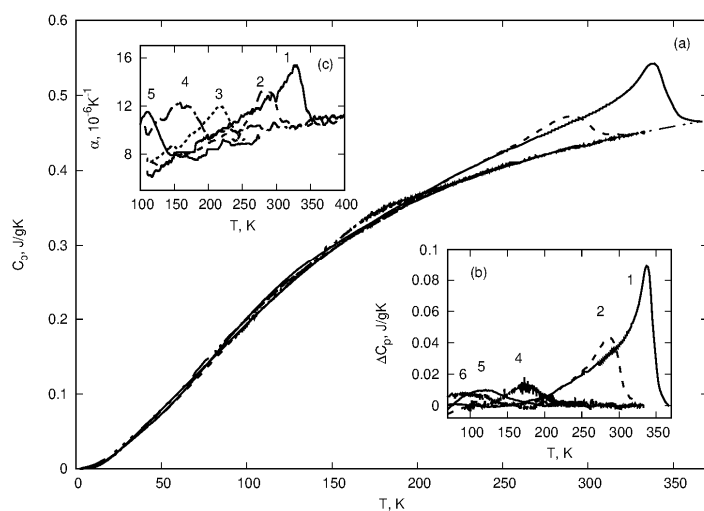


Рис. 1. Температурные зависимости удельной (а), аномальной(б) теплоемкости и коэффициента линейного теплового расширения (с) твердых растворов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$: $y=0.0$ (1); 0.2 (2); 0.4 (3); 0.5 (4); 0.6 (5) и 0.8 (6).

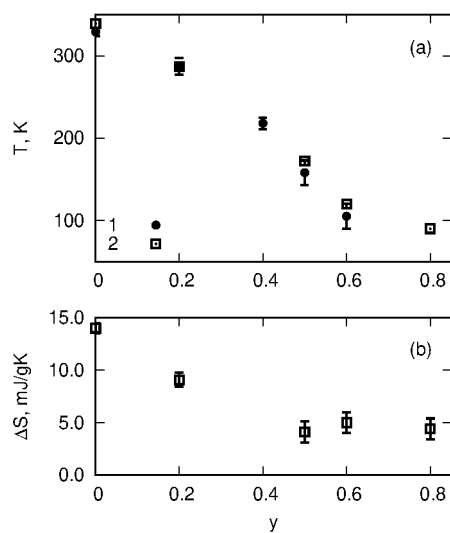


Рис.2. Зависимости температуры (а) и энтропии (б) фазового перехода от концентрации катиона Eu^{3+} .

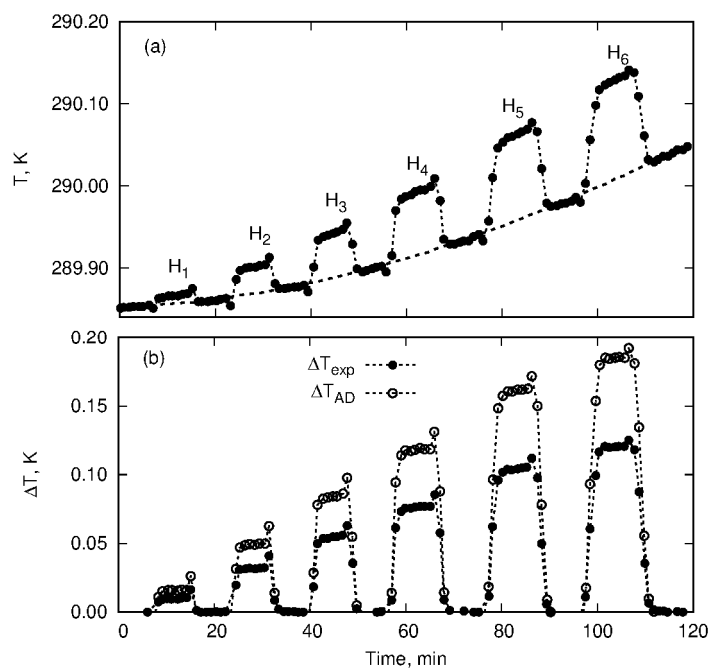


Рис. 3. Зависимость температуры образца $(La_{0.8}Eu_{0.2})_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (a) и интенсивного магнетокалорического эффекта ΔT_{AD} (b) от времени при включении и выключении магнитного поля: $H_1=1.2$ kOe, $H_2=2.2$ kOe, $H_3=3.3$ kOe, $H_4=4.1$ kOe, $H_5=5.4$ kOe, $H_6=6.0$ kOe.

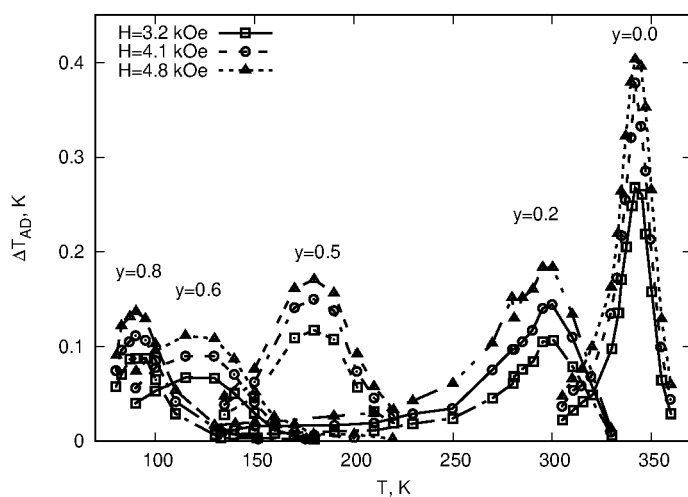


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивного магнетокалорического эффекта

ΔT_{AD} в манганитах $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ при различных напряженностях магнитного поля.

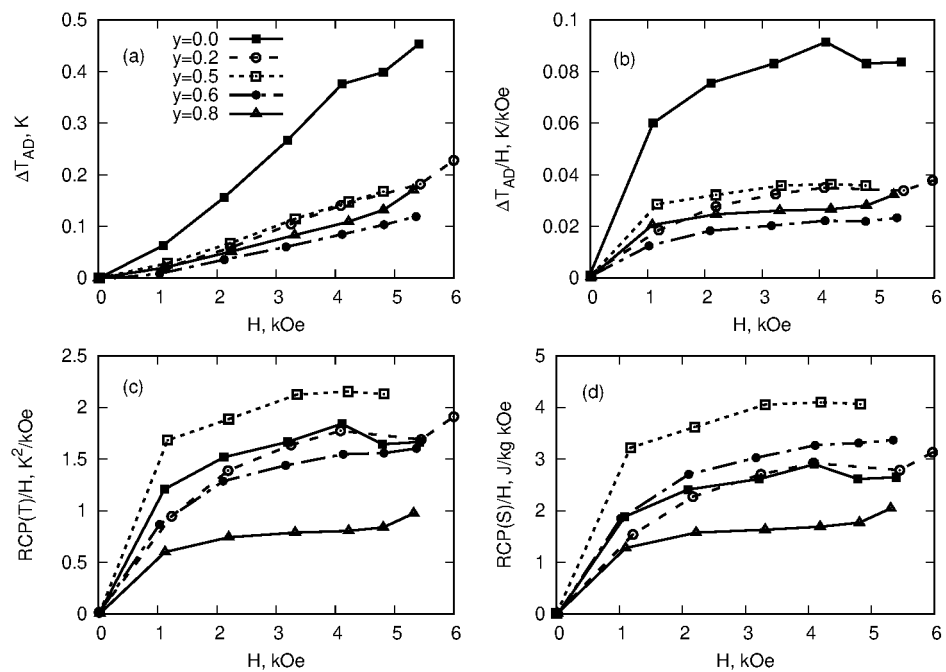


Рис. 5. Зависимости от магнитного поля абсолютных и приведенных величин:

интенсивного ΔT_{AD} (a) и $\Delta T_{AD}/H$ (b) магнетокалорического эффекта и приведенной

относительной мощности охлаждения $RCP(T)/H$ (c) и $RCP(S)/H$ (d).

The influence of isovalent substitution of cations on the thermal, caloric and magnetocaloric properties of manganites $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$

A.V. Kartashev^{1,2}, I.N. Flerov^{1,3}, M.V. Gorev^{1,3}, N.V. Mikhashenok¹

¹ *Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,
660036 Krasnoyarsk, Russia*

² *Astafijev Krasnoyarsk State Pedagogical University, 660049 Krasnoyarsk, Russia*

³ *Institute of Engineering Physics and Radioelectronics, Siberian Federal University,
660074 Krasnoyarsk, Russia*

E-mail: akartashev@yandex.ru

Abstract

Crystals of solid solutions $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8) were grown. Temperature dependences of heat capacity, thermal expansion, and intensive magnetocaloric effect were studied. A comparative analysis of the effect of isovalent cation substitution on the thermal and caloric parameters of a ferromagnetic phase transition was performed. An increase in the concentration of Eu atoms leads to a decrease in the entropy of the phase transition and an increase in the baric coefficient dT/dp . The field and temperature dependences of the magnetocaloric effect (MCE) were investigated. A variation in the cation ratio makes it possible to obtain solid solutions with a maximum MCE under magnetic field of 6 kOe in a wide temperature range (90-340) K. In accordance with the close values of the relative cooling power, the investigated series of solid solutions can be recommended as the model solid-state refrigerants in the design of cascade cooling.

The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research, Government of Krasnoyarsk Territory, Krasnoyarsk Regional Fund of Science to the research project № 17-42-240076 «An integrated approach to searching and development of the promising solid ferroic coolants based on single- and multi-caloric effects».

The authors are grateful to M.S. Molokeev for structural qualification of composites.

A.V. Kartashev	akartashev@yandex.ru
I.N. Flerov	flerov@iph.krasn.ru
M.V. Gorev	gorev@iph.krasn.ru
N.V. Mikhashenok	natali_sapronova@mail.ru